

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-308263

(43)Date of publication of application : 21.12.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/107

(21)Application number : 01-128666

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1989

(72)Inventor : UMEDA KIMINORI

## (54) PRODUCTION OF HIGH-RESISTANCE FERRITE CARRIER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase the electric resistance value of the sintered particles of the spherical ferrite and to obtain the high-resistance ferrite carrier by subjecting the sintered particles of spherical ferrite to a frictional crushing under high shearing force and high compressive force.

CONSTITUTION: The ferrite carrier which has a substantially spherical shape and the median grain size of which exists generally in a 35 to 150 $\mu$ m, more particularly 40 to 120 $\mu$ m range is adequate. The electric resistance of the ferrite particles increases in order of nearly  $\geq 1$  digits if the sintered particles of such spherical ferrite are subjected to the frictional crushing under the high shearing force and high compressive force. The ferrite carrier obtd. in such a manner is used for development of electrostatic latent images as a two-component magnetic developer by being mixed with an electrically developable toner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-308263

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月21日

G 03 G 9/107

7144-2H G 03 G 9/10 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高抵抗フェライトキャリアの製造方法

⑯ 特 願 平1-128666

⑰ 出 願 平1(1989)5月24日

⑱ 発 明 者 梅 田 公 規

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

明 細 書

1. 発明の名称

高抵抗フェライトキャリアの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 球状フェライト焼結粒子を、高剪断力下及び高圧縮力下に摩擦することを特徴とする高抵抗フェライトキャリアの製造方法。

(2) 摩擦を酸素含有雰囲気中で行う請求項1記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高抵抗フェライトキャリアの製造方法に関し、より詳細には電子写真複写、電子写真印刷等の二成分系磁性現像剤に有用な磁性キャリアの製造方法に関する。

(従来の技術)

電子写真複写等の分野では、静電潜像の現像に、フェライト或いは鉄粉等の磁性キャリアと、顯電性トナーとの混合物から成る二成分系磁性現像剤が広く使用されている。この二成分系磁性現

像剤は、両成分が混合されて夫々が帯電することによりクーロン力によって結合し、現像スリーブ上に磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシが静電潜像を有する感光層と摺擦することにより、トナー粒子が静電潜像に引き付けられてトナー像を形成する。

現像されるトナー像の画質については、磁性キャリアが高抵抗で、トナーが低抵抗であるときに、画質が向上すると言われており、キャリアの電気抵抗を高めることが望まれている。

キャリアの電気抵抗を高めるために、キャリアの表面に樹脂のコーティングを設けることが行われている。樹脂コーティング以外の方法として、特開昭61-201258号公報には、鉄鉱石を還元-酸化処理することにより得られた多孔質状の鉄粉を回転ミル中で酸化処理することによりその電気抵抗値を高めることが提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

前名の樹脂コーティングによる方法では、樹脂を有機溶剤に溶解して磁性キャリアに施さねばな

らないことから、有機溶剤による環境汚染や公害の問題、安全性に対する悪影響等がある。

また、後者の方法は、多孔質鉄粉キャリアの表面に高抵抗酸化膜を形成することによりその電気抵抗値を高めるものであるが、このボールミル処理を球状フェライト焼結粒子に適用しても、フェライト自体が高度の酸化物であることから、高抵抗化は困難であった。

従って、本発明の目的は、球状フェライト焼結粒子の電気抵抗値を高めることが可能な新規方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、簡単な手段と操作とで高抵抗フェライトキャリアを製造し得る方法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、球状フェライト焼結粒子を、高剪断力下及び高圧縮力下に摩擦することを特徴とする高抵抗フェライトキャリアの製造方法が提供される。摩擦を空気等の酸素含有雰囲気中で行うのがよい。

て、フェライト粒子の電気抵抗が顕著に向上しているという事実が明らかとなる。

本発明において、球状フェライト焼結粒子の摩擦処理において、高剪断力と共に高圧縮力とが同時に作用していることが重要であり、これら両方の力が作用している摩擦条件下では、前記フェライト粒子の表面がメカノケミカル的に極めて活性の高い状態におかれ、高抵抗層の形成が行われるものと思われる。

本発明において、摩擦処理の程度と電気抵抗の増大との間に密接な因果関係があることは第1図に示した通りであり、高抵抗層の実体は何であるかは問題とされるべきでない。しかしながら、本発明者の実験の観察結果によると、黒褐色の原料フェライト粒子が摩擦処理後には赤褐色の粒子に変化していることから、フェライト粒子表面層がより高抵抗の酸化膜に酸化されるか或いは変態されているものと思われる。

(発明の好適態様)

本発明においては、先ず、種々の磁性キャリア

(作用)

本発明は、球状フェライト焼結粒子を、高剪断力下及び高圧縮力下に摩擦すると、該フェライト粒子の電気抵抗値がほぼ一桁以上のオーダーで高くなるという発見に基づくものである。

尚、本明細書における電気抵抗値とは、キャリアが実際に磁気ブラシを形成する条件下での電気抵抗値( $\Omega$ )であり、詳細には下記の条件で測定されるものを言う。間隔が2.0mmの電極(電極面積1.2cm<sup>2</sup>)間にサンプルとしてのキャリア200mgを挿入し、表面磁束密度が1600 GAUSSの磁界を作用させてキャリアを鎖状に連結させて1000Vの直流電圧を印加した状態で測定。

添付図面第1図は、球状フェライト焼結粒子(粒径80 $\mu$ m)について、高剪断力下及び高圧縮力下での摩擦時間を横軸にとり、フェライト粒子の電気抵抗値を縦軸にとって両者の関係をプロットしたものである。このグラフから高剪断力下及び高圧縮力下での摩擦処理が進行するにつれ

の内でもフェライトキャリアを使用する。フェライトキャリアは、通常の鉄粉キャリアに比して、比重が小さくしかも飽和磁束密度も小さいため、形成される穂が柔かく、その結果として現像に際して、現像用スリーブ乃至はスリーブ内磁石の回転に要するトルクが小さいという利点を有することが知られている。

更に、フェライトキャリアを用いると、現像剤磁気ブラシの電気特性が比較的安定しており、しかもスเปント・トナーの発生が少ないという利点がもたらされる。

フェライトキャリアとしては、その形状が実質上球状であり、そのメジアン粒径が一般に35乃至150 $\mu$ m、特に40乃至120 $\mu$ mの範囲にあるものが好適である。フェライトの組成は公知のものであり、一般にソフトフェライトと呼ばれるもの、例えばこれに限定されるものでないが、Zn系フェライト、Ni系フェライト、Cu系フェライト、Mn系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Cu-Zn系フェライト、

Ni-Zn系フェライト、Mn-Cu-Zn系フェライト等が挙げられる。好適なフェライトは、原子重量%で、Fe 35乃至65%、Cu 5乃至15%、Zn 5乃至15%及びMn 0乃至0.5%から成るCu-Zn系又はCu-Zn-Mn系フェライトである。

これらのフェライトは、一般に0.5乃至7 $\mu$ mの微細な一次粒径を有しており、これを噴霧造粒等の手段で、ほぼ球状粒子に造粒し、次いで焼成等の手段で焼結する。

フェライトキャリアの電気抵抗は、高抵抗のものでも、低抵抗のものでもよく、一般に体積抵抗が $6 \times 10^4$ 乃至 $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $2.5 \times 10^5$ 乃至 $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ のものが使用される。尚本発明において、体積抵抗値は後述するようなセルを用いて測定した値である。

高剪断力下及び高圧縮力下の摩砕処理とは、摩砕する個々のフェライト粒子に高剪断力と高圧縮力とが同時に作用する摩砕方式を意味し、通常の高剪断摩砕とは、高圧縮力も同時に作用している点で相違する。このような摩砕装置としては、必

らずしもこれに制限されないが、ホソカワミクロン(株)製のオングミルを用いることができる。このオングミルにおいては、高速で回転される回転ケーシングがあり、その内部にこれより遅れて回転するか或いは停止しているインナーピースがある。ケーシング内に投入された処理物は、遠心力によりその内壁に圧縮され、これがインナーピースとの間隔を通過することにより強く圧縮されると共に、強く剪断される。

遠心力の程度は80乃至1200G特に100乃至450Gの範囲が適当であり、一方作用する剪断力は、処理物の仕込量やインナーピースと回転ケーシングとのクリアランスによっても相違し、一概に規定できないが、前述した遠心力に対応する速度差からその遠心力の2分の1程度に相当する速度差がインナーピースと回転ケーシングとの間に与えられ且つ遠心力によってケーシングに付着する混合物層がインナーピースとの最も狭い部分で1/10乃至9/10程度に圧縮されるものであることが望ましい。

#### Cu-Zn系フェライト

黒褐色

中心粒径 80 $\mu$ m

抵抗値  $2.7 \times 10^7 \Omega$

尚、抵抗値の測定は、間隔が2.0mmの電極(電極面積1.2 $\text{cm}^2$ )間にキャリア200mgを挿入し、表面磁束密度が1600GAUSSの磁界を作用させてキャリアを鎖状に連結させて1000Vの直流電圧を印加した状態で行ったものである。

#### 実験

上記フェライトキャリア100gをオングミル(ホソカワミクロン社製)に投入し、遠心力55Gで処理を行った。

一定時間ごとにオングミルから取り出して抵抗値を測定し、処理時間とキャリア抵抗変化の関係を調べた。

結果を第1図に示す。

第1図に示すように、処理が進むにつれて電気抵抗値の上昇が見られた。また、キャリア粒子の色が黒褐色から赤褐色に変化するのが観察され

剪断力や圧縮力が規定した範囲を超えると、フェライト焼結粒子の割れ等が生じるので好ましくなく、一方上記範囲を下廻ると焼結粒子表面の活性化が不十分となる傾向がある。

処理時間は、処理物の仕込量や装置への入力によっても相違するが、一般に2乃至30分間程度の処理で十分である。

本発明によるフェライトキャリアは、それ自体公知の顕電性トナーと混合して二成分系磁性現像剤として、静電潜像の現像に使用される。

#### (発明の効果)

本発明によれば、球状フェライト焼結粒子を高剪断力下及び高圧縮力下に摩砕するという簡単な操作で、その電気抵抗値を高めることができ、これにより高画質のトナー像を形成させることが可能となった。

#### (実施例)

##### 使用キャリア粒子

ノンコートフェライトキャリア

(DFC-150 : 同和鉄粉社製)

た。

#### 画像評価

以上の実験において得られたキャリアを用いて以下の画像評価を行った。

##### [トナーの作製]

スチレンアクリル樹脂	100重量部
カーボンブラック	10重量部
(MA100 : 三菱化成社製)	
電荷制御剤	1.5重量部
(ボントロンS-32 : オリエント化学社製)	
低分子量ポリプロピレン	3重量部
(ビスコール550P : 三洋化成社製)	
シリカ	0.2重量部
(アエロジルR972 : 日本アエロジル社製)	

上記処方よりなる混合物をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸押出機で熔融混練して放冷した。この混練品をカッティングミルで粗粉碎したものを超音波式ジェットミルで微粉碎してアルビネ分級機で粒径 $5\mu\text{m}$ 以下をカットし、 $5\sim 20\mu\text{m}$ の範囲で平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ のトナーを得

た。

上記トナー4重量部と、オングミルで1200秒処理後のキャリア(抵抗値 $6\times 10^8\Omega$ )100重量部を混合することにより現像剤を得た。

この現像剤を市販の複写機(三田工業社製DC-1205)に内蔵して複写操作を行ったところ、画像濃度が1.35であって、カブリのない、解像度に優れた画像が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は球状フェライト焼結粒子について、高剪断力下及び高圧縮力下での摩砕時間とフェライト粒子の電気抵抗値との関係を示すグラフである。

特許出願人 三田工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 郁 男



第 1 図

